

Title:

**JP08319352A2: PURIFICATION OF ORGANOPOLYSILOXANE**

Derwent Title:

Purification of organo:poly:siloxane(s) - by allowing porous inorganic powders to adsorb low mol. wt. organo:siloxane(s) [Derwent Record]

Country:

JP Japan

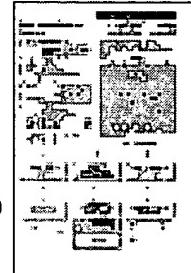
[View Image](#)

Kind:

A

Inventor:

YAMAKAWA KIMIO;  
ISHIKAWA TAKAE;  
MINE KATSUTOSHI;



1 page

Assignee:

TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD

[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed:

1996-12-03 / 1995-05-25

Application Number:

JP1995000151003

IPC Code:

Advanced: **B01D 15/00; C08G 77/34;**  
 Core: **C08G 77/00;** more...  
 IPC-7: **B01D 15/00; C08G 77/34;**

Priority Number:

1995-05-25 JP1995000151003

Abstract:

PURPOSE: To purify an organopolysiloxane by effectively reducing volatile low mol.wt. organosiloxanes contained in the equilibrium-polymerized organopolysiloxane under a mild condition.

CONSTITUTION: The method for purifying an organopolysiloxane comprises allowing porous inorganic powder (e.g. porous silica powder, porous alumina powder, porous aluminosilicate powder, porous glass powder) having an average fine particle diameter of 1-5000&angst; to adsorption remove low mol.wt. organosiloxanes contained in the organopolysiloxane produced by an equilibrium polymerization method in the presence of an acidic or basic polymerization catalyst.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

Family:

None

Forward References:

[Go to Result Set: Forward references \(1\)](#)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	<a href="#">US6433122</a>	2002-08-13	Toida; Shuzo	Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.	<a href="#">method for producing organopolysiloxane</a>

Other Abstract Info:

CHEMABS 126(10)131920T CAN126(10)131920T [DERABS C97-073145](#) [DERC97-073145](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-319352

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 08 G 77/34 B 01 D 15/00	識別記号 NUE	序内整理番号 F I C 08 G 77/34 B 01 D 15/00	技術表示箇所 NUE K
--	-------------	---	--------------------

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-151003	(71)出願人 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22)出願日 平成7年(1995)5月25日	(72)発明者 山川 君男 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内 (72)発明者 石川 孝恵 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オルガノポリシロキサンの精製方法

(57)【要約】

【目的】 平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている揮発性の低分子量オルガノシロキサンを温かな条件下で効率よく減量して、このオルガノポリシロキサンを精製する方法を提供する。

【構成】 酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンを平均細孔径が1~5000Åである多孔質無機粉末（例えば、多孔質シリカ粉末、多孔質アルミナ粉末、多孔質アルミニシリケート粉末、多孔質ガラス粉末）により吸着させて除去することを特徴とするオルガノポリシロキサンの精製方法。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンを平均細孔径が1～5000Åである多孔質無機粉末により吸着させて除去することを特徴とするオルガノポリシロキサンの精製方法。

【請求項2】多孔質無機粉末が多孔質シリカ粉末、多孔質アルミナ粉末、多孔質アルミニシリケート粉末および多孔質ガラス粉末からなる群から選択される少なくとも一種の粉末であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】多孔質無機粉末が有機ケイ素化合物により表面処理された粉末であることを特徴とする請求項1記載の方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオルガノポリシロキサンの精製方法に関し、詳しくは、平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている揮発性の低分子量オルガノシロキサンを温和な条件下で効率よく減量して、このオルガノポリシロキサンを精製する方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合して製造されたオルガノポリシロキサンには、一般に、原料として用いた環状オルガノシロキサン、このオルガノポリシロキサンの分子鎖末端を封鎖するために用いた直鎖状オルガノシロキサン、副生成した環状オルガノシロキサン等の低分子量オルガノシロキサンが数重量%含有されている。このようなオルガノポリシロキサンを室温で放置したり、または、加熱することにより揮発した低分子量オルガノシロキサンはモーター、スイッチ等の電気接点に障害を生じるために、予め、これを減量しておくことが必要であった。

【0003】オルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンを減量する方法としては、例えば、このオルガノポリシロキサンを高真空中で加熱して低分子量オルガノシロキサンを留去する方法、このオルガノポリシロキサンをメタノール、エタノール、ブロバノール、アセトン等の有機溶剤により洗浄して低分子量オルガノシロキサンを抽出する方法が一般的であり、また、特に分子鎖末端がケイ素原子結合水酸基により封鎖されているオルガノポリシロキサンの場合には、このオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンを炭酸ルビジウム、炭酸セシウムおよびルビジウムとセシウムのカルボン酸塩から選択される一種以上の化合物により縮合反応する方法（特開平4-236230号公報参照）が提案されている。

【0004】しかし、高真空中で加熱による方法は多大なエネルギーと時間が必要であり、また、比較的耐熱性の小さなオルガノポリシロキサンには不適切であるとい

う問題があった。また、抽出による方法は多量の有機溶剤を使用しなければならず、また、この効率が悪いという問題があった。また、特開平4-236230号公報により提案された方法は特定のオルガノポリシロキサンにしか適用できず、また、この方法ではオルガノポリシロキサンが重合されて、得られたオルガノポリシロキサンの分子量や粘度がさらに大きくなるという問題があった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている揮発性の低分子量オルガノシロキサンを温和な条件下で効率よく減量して、このオルガノポリシロキサンを精製する方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンを平均細孔径が1～5000Åである多孔質無機粉末により吸着させて除去することを特徴とするオルガノポリシロキサンの精製方法に関する。

【0007】本発明のオルガノポリシロキサンの精製方法を詳細に説明する。本発明の方法で精製されるオルガノポリシロキサンは酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合したものであり、これには1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルシクロヘキサン等の低分子量オルガノシロキサン等の3～20量体の環状オルガノシロキサン；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルシロキサン等の2～20量体の直鎖状オルガノシロキサン等の低分子量オルガノシロキサンが数重量%含有されている。本発明の方法によると、このようなオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサン、特に、200℃で10mmHg以上の蒸気圧を有するような揮発性の低分子量オルガノシロキサンを多孔質無機粉末により吸着させて除去することにより、このオルガノポリシロキサンを室温で放置したり、または、加熱することにより揮発性の低分子量オルガノシロキサンを減量することができる。

【0008】ここで、酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合してオルガノポリシロキサンを製造する方法

は周知である。この酸性の重合触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸シリルエスチル、酸性活性白土が挙げられ、塩基性の重合触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、カリウムシラノレートが挙げられる。また、このオルガノポリシロキサンを製造するための原料としては、例えば、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルシクロヘキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状オルガノシロキサン；特定の重合度のオルガノポリシロキサンを製造するために添加した1, 1, 1, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等の直鎖状オルガノシロキサン、さらに、オルガノポリシロキサンの重合度を増大させるために添加した分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー等の直鎖状オルガノシロキサンが挙げられる。一般に、この平衡重合は加熱下で行われ、重合触媒の中和により完結される。平衡重合後のオルガノポリシロキサンには未反応の環状オルガノシロキサンや副生成した環状オルガノシロキサンが多量に残存しているため、これを減圧下で加熱して留去しなければならないが、高真空下で加熱しない限り、これらの低分子量オルガノシロキサンが数重量%残る。

【0009】本発明の方法で精製することができるオルガノポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、分岐状、環状、一部分岐を有する直鎖状、網状が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；水素原子、水酸基、3-メタクリロキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等の官能性基が挙げられる。本発明の方法では、25℃にお

ける粘度が10センチポイズであるような低粘度のオルガノポリシロキサンからガム状もしくは樹脂状であるような高粘度のオルガノポリシロキサンまで精製することができる。本発明の方法において、低粘度のオルガノポリシロキサンを精製する場合には、これと多孔質無機粉末とを直接混合すればよく、また、高粘度のオルガノポリシロキサンを精製する場合には、これを有機溶剤に溶解した後、この溶液と多孔質無機粉末とを混合すればよい。この有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；トリエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤；その他、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0010】本発明の方法では、まず始めに、オルガノポリシロキサンと平均細孔径が1~5000Åである多孔質無機粉末とを混合する。この多孔質無機粉末の平均細孔径は1~5000Åの範囲内であり、特に、10~2000Åの範囲内であることが好ましい。これは、多孔質無機粉末の平均細孔径が1Å未満であるか、または、これが5000Åをこえると、この細孔に低分子量オルガノシロキサンを十分に吸着することができなくなるためである。このような多孔質無機粉末としては、例えば、多孔質シリカ粉末、多孔質アルミナ粉末、多孔質アルミニオシリケート粉末、多孔質ガラス粉末、および、これらの二種以上からなる混合粉末が挙げられる。これらの多孔質無機粉末は市販の粉末をそのまま使用してもよく、また、有機ケイ素化合物により表面処理された粉末を使用してもよい。この有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等のクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン等のシラザンが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の添加量は、この多孔質無機粉末の全表面に存在する水酸基の一部もしくは全部と当量的に反応するための必要量以上であればよく、例えば、多孔質無機粉末100重量部に対して0.1~50重量部の範囲内であることが好ましい。また、表面処理する方法としては、例えば、多孔質無機粉末の表面に有機ケイ素化合物を直接噴霧する方法、多孔質無機粉末の表面に有機ケイ素化合物

の有機溶液を噴霧する方法、この有機溶液中に多孔質無機粉末を浸漬する方法が挙げられる。この有機溶液を調製するための有機溶剤としては、前記と同様の有機溶剤が例示される。また、この表面処理を室温で行うことができるが、十分に表面処理を行うためには、有機ケイ素化合物の沸点以下で加熱することが好ましい。さらに、この表面処理を促進するためには、水、有機金属化合物等を添加してもよい。表面処理した多孔質無機粉末中に未反応の有機ケイ素化合物や副生成物が多く残存しているため、これらを加熱により除去しておくことが好ましい。

【0011】本発明の方法において、オルガノポリシロキサンと多孔質無機粉末とを混合する方法としては、例えば、オルガノポリシロキサンに多孔質無機粉末を投入して混合する方法、多孔質無機粉末を予め平板状に成形して、これにオルガノポリシロキサンを通過させる方法、多孔質無機粉末を流動床としてオルガノポリシロキサンと混合する方法が挙げられる。また、この温度としては、例えば、冷却下、室温下、100°C以下の加熱下が挙げられ、また、この圧力としては、例えば、常圧下、減圧下、加圧下が挙げられる。オルガノポリシロキサンに対する多孔質無機粉末の添加量は、このオルガノポリシロキサンに含有されている低分子量オルガノシロキサンの含有量により異なるが、例えば、このオルガノポリシロキサン100重量部に対して1~50重量部の範囲内であることが好ましい。本発明の方法で用いることができる多孔質無機粉末中にはオルガノポリシロキサンの平衡重合触媒として作用し得るものがあるが、このような多孔質無機粉末を用いる場合でも、オルガノポリシロキサンの重合が実質的に進行しない条件下で行うことが必要である。

【0012】本発明の方法では、最後に、低分子量オルガノシロキサンを吸着した多孔質無機粉末をオルガノポリシロキサンから除去する。この方法としては、例えば、静置により多孔質無機粉末を沈降させてオルガノポリシロキサンから分離する方法、用いた多孔質無機粉末の粒子径より小さな開口径のフィルターにより濾過する方法、遠心分離する方法が挙げられる。ここで、オルガノポリシロキサンから多孔質無機粉末を十分に除去しなければ、得られるオルガノポリシロキサンの透明性が低下したり、また、残存した多孔質無機粉末に吸着されていた低分子量オルガノシロキサンが経時的に脱離してしまうからである。

【0013】本発明の方法により精製されたオルガノポリシロキサンは揮発性を有する低分子量オルガノシロキサンの含有量が比較的小ないので、例えば、このオルガノポリシロキサンを電気用グリースの原料、電気・電子用接着剤・ポッティング材の原料として用いることができる。また、本発明の方法は温和な条件下で行うことができるので、ケイ素原子結合水素原子、ケイ素原子結合

水酸基、ケイ素原子結合アルコキシ基、3-メタクリロキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3-アミノプロピル基等の官能性基を含有するような比較的耐熱性の小さなオルガノポリシロキサンを精製するための簡便な方法として有用である。

#### 【0014】

【実施例】本発明のオルガノポリシロキサンの精製方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25°Cにおいて測定した値である。また、オルガノポリシロキサンに含有されている揮発性の低分子量オルガノシロキサンの含有量は、このオルガノポリシロキサン約2.0gを150°Cの熱風循環式オープン中で30分間加熱して減少した重量を精密に秤量することにより求めた。

【0015】【参考例1】攪拌装置、温度計および還流冷却管付きの反応容器に1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン560gおよび1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン18gを投入した。この系に水酸化カリウム0.3gを投入して150°Cで3時間加熱した。その後、室温まで冷却して、この系にトリメチルクロロシラン5.0gを投入した。続いて、この系を20mmHgの減圧下で150°Cで3時間加熱して未反応の1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサンや1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、過剰のトリメチルクロロシランおよび副生成物を留去した後、塩化カリウムをろ過して粘度が100センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンを調製した。このオルガノポリシロキサンから揮発した低分子量オルガノシロキサンの含有量は2.0重量%であった。

【0016】【参考例2】攪拌装置付きの反応容器で平均粒子径が12μmであり、かつ、平均細孔径が60Åである多孔質シリカ粉末100重量部とヘキサメチルジシラザン20重量部を混合した。続いて、この系を110°Cに加熱して未反応のヘキサメチルジシラザン、アンモニア等の副生成物を除去することにより表面処理された多孔質シリカ粉末を調製した。

【0017】【実施例1】参考例1で調製したジメチルポリシロキサン100重量部と平均粒子径が12μmであり、かつ、平均細孔径が60Åである多孔質シリカ粉末50重量部を室温で5時間混合した。その後、平均開口径が1μmである濾紙により多孔質シリカ粉末をろ別してジメチルポリシロキサンを精製した。このジメチルポリシロキサンから揮発した低分子量オルガノシロキサンの含有量は0.5重量%であった。また、このジメチルポリシロキサンの精製前後におけるゲルパーセンションクロマトグラフチャートを比較したところ、このジメチルポリシロキサンの重合は生じておらず、また、精製により低分子量オルガノシロキサンが選択的に減少し

ていることが確認された。

【0018】【実施例2】実施例1において、平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、平均細孔径が $60\text{ \AA}$ である多孔質シリカ粉末の代わりに、平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、平均細孔径が $250\text{ \AA}$ である多孔質シリカ粉末を用いた以外は実施例1と同様にしてジメチルポリシロキサンを精製した。このジメチルポリシロキサンから揮発した低分子量オルガノシロキサンの含有量は0.5重量%であった。

【0019】【比較例1】実施例1において、平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、平均細孔径が $60\text{ \AA}$ である多孔質シリカ粉末の代わりに、平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、細孔を有しないシリカ粉末を50重量部用いた以外は実施例1と同様にしてジメチルポリシロキサンを精製した。このジメチルポリシロキサンから揮発した低分子量オルガノシロキサンの含有量は2.0重量%であった。

【0020】【実施例3】実施例1において、平均粒子

径が $12\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ、平均細孔径が $60\text{ \AA}$ である多孔質シリカ粉末の代わりに、参考例2で調製した多孔質シリカ粉末を用いた以外は実施例1と同様にしてジメチルポリシロキサンを精製した。このジメチルポリシロキサンから揮発した低分子量オルガノシロキサンの含有量は0.3重量%であった。

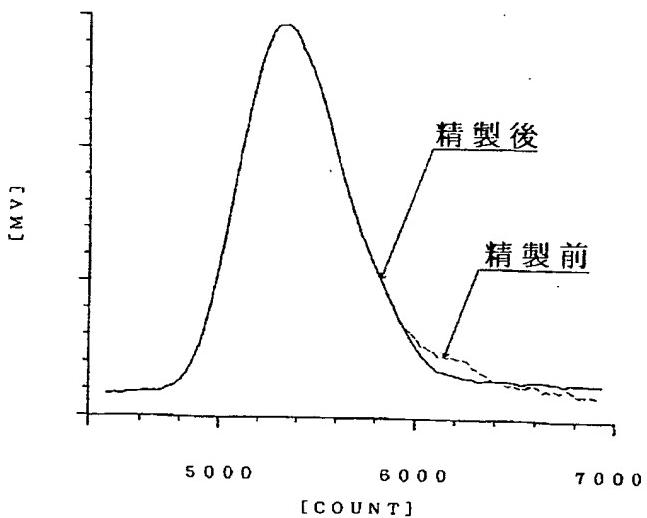
#### 【0021】

【発明の効果】本発明のオルガノポリシロキサンの精製方法は酸性または塩基性の重合触媒により平衡重合したオルガノポリシロキサンに含有されている揮発性の低分子量シロキサンを温存な条件下で効率よく減量できるという特徴がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1における、精製前後の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフチャートである。

【図1】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 峰 勝利

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコーン株式会社研究開発  
本部内